

Departamento de Química Inorgânica
Bioinorgânica FF (IQG-234) Prof. Roberto Faria
1ª Lista de Exercícios - Ácidos e Bases

1. Desenhe as estruturas de Lewis para as seguintes espécies incluindo: a) todas as estruturas de ressonância (quando necessário); b) a carga formal em cada átomo carregado eletricamente para cada estrutura desenhada; c) a carga formal média em cada átomo; d) a geometria molecular prevista para cada espécie; e) os orbitais híbridos que devem estar sendo utilizados pelo átomo central; f) quando houver ressonância, indique a ordem de ligação média entre o elementos envolvidos na ressonância: H_2S , O_3 , CO_3^{2-} , PCl_4^+ , NO_2^- , SF_6 , NO_3^- , SO_2 , ICl_4^- , XeF_4 , NO_2 , NH_4^+ , SO_3 , SO_4^{2-} , ClO_4^- , ICl_2^- , HNO_3 , SOCl_2 , BrO_2 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , CO_2 , oxalato ($\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{O}^{2-}$), formiato (HCOO^-)

2. Para cada item, está indicada a ordem de aumento da força ácida. Explique o porque de cada seqüência: a) $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$; b) $\text{H}_2\text{TeO}_4 < \text{H}_2\text{SeO}_4 < \text{H}_2\text{SO}_4$; c) $\text{H}_2\text{SO}_3 < \text{H}_2\text{SO}_4$, d) $\text{HOCl} < \text{HClO}_2 < \text{HClO}_3 < \text{HClO}_4$; e) $\text{HNO}_3 < \text{HClO}_4$; f) H_3PO_4 ou $[\text{PO}(\text{OH})_3]$ (ácido fosfórico) $\cong \text{H}_2\text{PHO}_3$ ou $[\text{PHO}(\text{OH})_2]$ (ácido fosfônico) $\cong \text{HPH}_2\text{O}_2$ ou $[\text{PH}_2\text{O}(\text{OH})]$ (ácido fosfínico); g) HCOOH (ácido fórmico, $\text{pK}_a = 3,74$) $< \cong \text{H}_2\text{CO}_3$ ($\text{pK}_a \approx 3,6$); h) $\text{B}(\text{CH}_3)_3 < \text{BH}_3 < \text{BF}_3$; i) $\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3$; j) $\text{HPO}_4^{2-} < \text{H}_2\text{PO}_4^- < \text{H}_3\text{PO}_4$; k) $\text{SiF}_4 > \text{SiCl}_4 > \text{SiBr}_4 > \text{SiI}_4$.

3. Para cada item, está indicada a ordem de aumento da força básica. Explique o porque de cada seqüência: a) $\text{NF}_3 < \text{NH}_3 < \text{N}(\text{CH}_3)_3$; b) $\text{SbH}_3 < \text{AsH}_3 < \text{PH}_3 < \text{NH}_3$ (Ajuda: os ângulos $\text{H}-\text{X}-\text{H}$ são iguais a $91,3^\circ$; $91,8^\circ$; $93,6^\circ$ e $107,8^\circ$ para $\text{X} = \text{Sb}$, As , P e N , respectivamente); c) $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{N} < (\text{H}_3\text{C})_2\text{N}$.

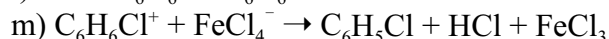
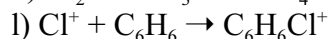
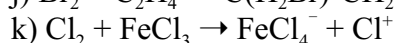
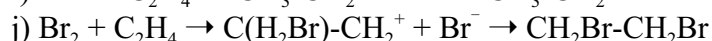
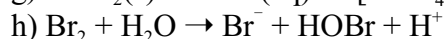
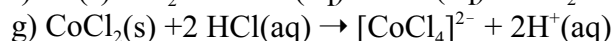
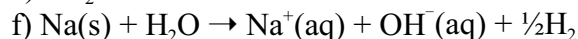
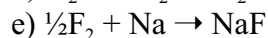
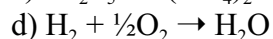
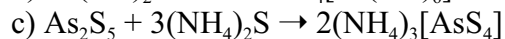
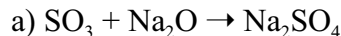
4. Usando estruturas de Lewis, escreva a reação entre as substâncias indicadas ao final e a água e responda: a) se for possível, usando a teoria de ácidos e bases de Arrhenius, indique quais espécies são ácidas e quais são básicas; b) se for possível, usando a teoria de ácidos e bases de Brønsted, indique quais espécies são ácidas e quais são básicas (em ambos os sentidos); c) usando a teoria de ácidos e bases de Lewis, indique quais espécies são ácidas e quais são básicas (em ambos os sentidos); d) se for possível, usando a teoria de ácidos e bases de Lux e Flood, indique quais espécies são ácidas e quais são básicas; e) A reação (no sentido da esquerda para a direita) consiste num deslocamento nucleofílico ou eletrofílico? Substâncias a considerar: CO_2 ; NH_3 ; MgO ; H_3BO_3 ; HSO_3^- ($\text{pK}_a = 7,2$, anfótero, ou seja, considere os dois casos possíveis, atuando como ácido e atuando como base).

5) Na presença de água, HCl e HBr se dissociam totalmente mas quando dissolvidos em ácido acético o HBr se dissocia mais do que o HCl . Explique essa observação analisando a acidez relativa dos dois solventes empregados (água e ácido acético) e indicando qual é o solvente diferenciador e qual é o nivelador.

6. Considerando o conceito de ácido e base de Lux-Flood, temos os óxidos de metais alcalinos Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O e os óxidos de não-metais SO_2 e SO_3 que reagem como, por exemplo, $\text{SO}_3 + \text{K}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{K}^+$. a) Na série dos óxidos de metais alcalinos, ponha em ordem crescente de força ácida e justifique. b) Na série dos óxidos de enxofre, ponha em ordem crescente de força ácida e justifique.

7. Identifique os ácidos e as bases: a) $6\text{CaO} + \text{P}_4\text{O}_{10} \rightarrow 2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; b) $\text{SiO}_2 + \text{K}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_4\text{SiO}_4$; c) $5\text{Na}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Na}_5\text{AlO}_4$

8. Usando o conceito de ácidos e bases de Usanovich, identifique os ácidos e bases nas seguintes reações, justificando:



9. Sabendo a sequência de força básica $\text{F}^- < \text{SO}_3^{2-} < \text{OH}^-$ e usando o conceito de dureza e moleza de Pearson, explique porque as reações a seguir ocorrem na direção indicada:

a) $\text{SO}_3^{2-} + \text{HF} \rightarrow \text{HSO}_3^- + \text{F}^-$; b) $\text{CH}_3\text{HgF} + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{CH}_3\text{HgSO}_3^- + \text{HF}$; c) $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{HgSO}_3^- \rightarrow \text{CH}_3\text{HgOH} + \text{SO}_3^{2-}$; d) $\text{CH}_3\text{HgOH} + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{CH}_3\text{HgSO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$; e) $\text{HgF}_2 + \text{BeI}_2 \rightarrow \text{BeF}_2 + \text{HgI}_2$; f) $\text{BF}_3\text{H}^- + \text{BH}_3\text{F}^- \rightarrow \text{BF}_4^- + \text{BH}_4^-$; g) AgF é mais solúvel em água do que AgI .

10. Explique a ordem de acidez dos haletos dos elementos do Grupo 13 medida pela reação com o acetato de etila: $\text{BCl}_3 > \text{AlCl}_3 > \text{GaCl}_3$

11. Explique a ordem de acidez dos haletos dos elementos do Grupo 13 medida pela reação com o Me_2S : $\text{GaCl}_3 > \text{AlCl}_3 > \text{BCl}_3$

12. Considere a série de Irving-Williams (gráfico do log da constante de estabilidade de complexos no eixo vertical contra os elementos Ba, Sr, Ca, Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn igualmente espaçados no eixo horizontal). Explique porque a constante de estabilidade dos complexos aumenta na sequência $\text{Ba} < \text{Sr} < \text{Ca} < \text{Mg} < \text{Mn} < \text{Fe} < \text{Ni} < \text{Cu}$ e diminui para o Zn, independente do ligante.

13. Considere a série de Irving-Williams (gráfico do log da constante de estabilidade de complexos no eixo vertical contra os elementos Ba, Sr, Ca, Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn igualmente espaçados no eixo horizontal). Explique porque a constante de estabilidade dos complexos com Ba, Sr, Ca e Mg obedece a seguinte sequência para os ligantes indicados: etilenodiamina ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) < glicinato ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2^-$) < oxalato ($^-\text{O}_2\text{C-CO}_2^-$).